

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 02262243 A

(43) Date of publication of application: 25.10.90

(51) Int. Cl

H01M 4/04
H01M 4/02
H01M 4/62

(21) Application number: 01083480

(22) Date of filing: 31.03.89

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(72) Inventor: YAMAURA JUNICHI
NITTA YOSHIAKI
FUJII TAKAFUMI
MORITA TERUYOSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM
SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE
THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To stabilize discharge capacity at all times regardless of a cycle progress by fixing a carbon fine powder having the predetermined mean grain size ratio against the MnO_2 grain of an active material to the surface of the MnO_2 grain for forming a complex grain powder, and using the material so formed as a positive electrode.

CONSTITUTION: For the MnO_2 grain of an active material, a carbon material fine powder having a mean grain size ratio of 10^{-1} to 10^{-5} is fixed onto the MnO_2 grain surface, thereby forming a positive

electrode having a complex grain powder. Furthermore, a granulated graphite powder or an activated carbon powder as a conductive material is contained in the aforesaid positive electrode, in addition to the carbon material fine powder contained in the complex grain powder. Moreover, the carbon material fine powder in the aforesaid complex grain is carbon black or fibrous graphite. When the carbon black is used, the amount thereof fixed to the surface of MnO_2 is taken at 2 to 5wt% for MnO_2 . Also, when the fibrous graphite is used, the amount thereof fixed to the surface of MnO_2 is taken at 1 to 3wt.% for MnO_2 . In addition, the granulated graphite powder or the activated carbon powder is taken at 2 to 5wt.% for MnO_2 .

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-262243

⑬ Int. Cl.
 H 01 M 4/04
 4/02
 4/62

識別記号 庁内整理番号
 A 8939-5H
 C 8939-5H
 Z 8222-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全7頁)

⑮ 発明の名称 リチウム二次電池用正極及びその製造法

⑯ 特 願 平1-83480
 ⑰ 出 願 平1(1989)3月31日

⑮ 発明者	山浦 純一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	新田 芳明	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	藤井 隆文	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	守田 彰克	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑯ 代理人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

明細書

1. 発明の名称

リチウム二次電池用正極及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 活物質の二酸化マンガンと導電剤の炭素材を主構成材料とする正極で、上記導電剤の一部が二酸化マンガン粒子に対し $10^{-1} \sim 10^{-6}$ の平均粒径比を持つ炭素材微粉末であり、かつ二酸化マンガン粒子1の表面に上記炭素材微粉末2が固定化された複合粒子を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。
- (2) 上記複合粒子粉末中の炭素材微粉末以外の導電材として粒状黒鉛粉末または活性炭粉末を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用正極。
- (3) 上記複合粒子の炭素材微粉末がカーボンブラックであり、その表面固定量が二酸化マンガンに対して2重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用正極。

- (4) 上記複合粒子の炭素材微粉末が繊維状黒鉛であり、その表面固定量が二酸化マンガンに対して1重量%以上、3重量%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用正極。
- (5) 上記粒状黒鉛粉末または活性炭粉末が二酸化マンガンに対し2重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のリチウム二次電池用正極。
- (6) 特許請求の範囲第1項記載の複合粒子粉末を粒状黒鉛粉末または活性炭粉末とともに気相分散させながら攪拌し、接触摩擦による帶電吸着作用で複合粒子上に粒状黒鉛粉末または活性炭粉末を吸着させることを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造法。
- (7) 二酸化マンガン粉末と炭素材微粉末を気相分散させながら攪拌し、接触摩擦による帶電吸着作用で予め二酸化マンガン粒子上に炭素微粉末を吸着させた後、これを高速気流中衝撃法(高速回転中の回転体を有する気流中に粉末を投入

し、粉末粒子を互いに強く衝突させる方法)を用いて炭素材微粉末を二酸化マンガン表面に打ち込み固定化することを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のリチウム二次電池用正極の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はリチウム(Li)を負極とした高エネルギー密度を有するリチウム二次電池、特に正極及びその製造法に関するものである。

従来の技術

リチウム電池として正極に二酸化マンガン(MnO_2)を用いた一次電池はよく知られている。また、再充電可能なりチウム二次電池の開発が活発に進められており、この二次電池の正極活物質としても MnO_2 は充放電可逆性、容量、電圧ともに優れた正極活物質として期待されている。周知のように正極活物質は MnO_2 粒子からなる粉末であり、リチウム電池用の MnO_2 正極は、導電剤にカーボンブラックや黒鉛等の炭素材

末、また結合剤にポリ四フッ化エチレン等のフッ素樹脂を用いている。

そしてこれらを混合した末合剤をプレス成形したり、水等の分散媒を加えて粘土状またはペースト状等にして、ステンレス網等の極板芯体に充填し、極板として用いている。また、 MnO_2 を活物質とする電池には、乾電池、アルカリマンガン電池、リチウム一次電池が既存電池としてあるが、用途に応じて、導電剤にアセチレンブラック(AB)に代表されるようなカーボンブラック、粒状黒鉛または繊維状黒鉛のような結晶性炭素材粉末などを用いる提案がなされてきた。また混合法に関しては、単に混合機を用いて混ぜる方法が一般的であるが、他に MnO_2 粒子と導電剤の一つである黒鉛粒子に各々相反する静電荷を帯電させ、 MnO_2 粒子表面に帯電吸着作用により黒鉛層を形成し合剤とする方法等が提案されている(特開昭61-214362号)。さらに、金属酸化物粒子表面に炭素微粉末を埋め込み固定する方法(特願昭62-27710号)や MnO_2 粒

子表面に繊維状黒鉛を固定化する方法(特願昭62-224303号)が提案されている。特に、これらの提案は一次電池における活物質利用率の向上が主な目的であった。

一方、リチウム二次電池の場合、負極は金属Liを用いるが、一般にその充填容量は正極の容量に対して数倍となるように構成している。これは、この電池の充放電反応に負極Liの消耗反応が含まれるためであり、予め過剰に負極を充填し、サイクル寿命を確保している。

例えば、一般的な単に混合機で MnO_2 と炭素材粉末を混ぜる方法で調製した正極を用い金属Li負極と組み合わせてリチウム二次電池を試作し充放電を行うと、第2図のような容量-サイクル特性を示す。このようにサイクルが進むにつれて充放電容量が少しずつ低下し、ある時点(図中A点)で大きく容量低下を起こし寿命に達する。上記のごとく負極容量は過剰にあり、その容量比からみても負極の枯渇による寿命到達点は、第2図のA点と考えられ、それ以前は正極に起因する容

量低下と考えられる。

発明が解決しようとする課題

本発明の目的はサイクルの進行に保わらず、常に安定した放電容量を有するリチウム二次電池を提供することである。そして、本発明の課題は、上記のような正極に起因する充放電容量の低下を抑えるために正極に改良を加えることである。

課題を解決するための手段

活物質の MnO_2 粒子に対し $10^{-1} \sim 10^{-6}$ の平均粒径比を持つ炭素材微粉末を MnO_2 粒子表面に固定化した複合粒子粉末を有する正極とし、さらに好ましくは正極中に複合粒子中の炭素材微粉末以外に導電剤として粒状黒鉛粉末または活性炭粉末を含む正極とするものである。

さらに上記複合粒子中の炭素材微粉末がカーボンブラックまたは繊維状黒鉛であり、カーボンブラックを用いた場合、その表面固定量を好ましくは MnO_2 に対して2重量%以上、5重量%以下とするものであり、また、繊維状黒鉛を用いた場合、その表面固定量を好ましくは MnO_2 に対し

て、1重量%以上、3重量%以下とするものである。さらに、上記粒状黒鉛粉末または活性炭粉末が好ましくはMnO₂に対し2重量%以上、5重量%以下とするものである。

また、上記正極の製造法は以下のとおりである。まず上記複合粒子は、MnO₂粉末と炭素材微粉末を気相分散させながら攪拌し、接触摩擦による帶電吸着作用でMnO₂粒子上に炭素微粉末を吸着させた後、これを高速気流中衝撃法(高速回転中の回転体を有する気流中に粉末を投入し、粉末粒子を互いに強く衝突させる方法)で処理し、炭素材微粉末をMnO₂表面に打ち込み固定化して製造する。さらに、この複合粒子粉末に粒状黒鉛粉末または活性炭粉末を添加混合する場合、好ましくは上記帶電吸着作用を利用して行うものである。

以上の手段により、上述した従来技術の課題を解決することができる。

作用

従来のMnO₂正極は、活物質であるMnO₂

ネットワークを形成し、さらに集電ネットワークを充実させるというものである。

実施例

以下、本発明の実施例を示す。

実施例1

本発明に係るところの複合粒子は、乾燥したMnO₂粒子と炭素材微粉末に各々相反する静電荷を与え、帶電吸着作用を利用して予めMnO₂粒子上に炭素材微粉末を吸着させ、次いで高速気流中に投入し粒子間衝突をさせて炭素材微粉末をMnO₂粒子表面に打ち込み、固定して得られる。ところが、帶電吸着過程における気相は、相対湿度が30%以上であると、水分のため静電荷が消滅し、帶電吸着作用が効かなかった。また、高速気流中におけるMnO₂粒子表面への炭素材微粉末の打ち込み過程においても相対湿度が30%以上であると、同種粒子間で二次凝聚が発生し、均一な分散が成立しなかった。そこで、上記工程は、その範囲気を相対湿度30%未満にして行う必要がある。

自体に電子電導性がないため、導電剤のアセチレンブラック等の炭素粉末を加えて集電を行っている。さらに活物質粒子と導電剤粒子とは接着剤で固定され、極板の圧延などによって強く接着させられているが、これは単に機械的な接觸である。例えば一次電池の場合、放電を一回行うだけなので、この集電方法でも性能を引き出せた。ところが、二次電池の場合は充放電の繰り返し、即ちMnO₂結晶中へのLi⁺の挿入-放出の繰り返しが行われるので、MnO₂粒子は常に膨張収縮を繰り返すことになる。そのため、MnO₂粒子と導電剤粒子との間の集電ネットワークが緩み、集電効率が低下して正極に起因するところの容量低下が起こるものと考えられる。

本発明は、この集電ネットワークを強化することを目的としたもので、まず第一にMnO₂粒子に導電剤の一部を固定した複合粒子を用いてMnO₂粒子-導電剤間の集電を確実にするものである。第二に正極中にMnO₂粒子に固定された導電剤以外の導電剤を加え、これによって補助

また、帶電吸着過程において、MnO₂粒子に対する炭素材微粉末の平均粒径比を10⁻¹以下としなければ実験的に吸着作用は成立しなかった。また平均粒径比が10⁻³以下となる炭素材微粉末を用いると、互いが凝聚して粒子群を形成するため、事實上平均粒径比が大きくなつたものとほとんど大差くなってしまった。従って、上記平均粒径比は10⁻¹~10⁻³の範囲とすることが好ましいことがわかった。

MnO₂粒子に炭素材微粉末を確実に固定させることは帶電吸着作用だけでは得られず、後工程である高速気流中衝撃法による機械的なエネルギーを利用することで得られた。一般にこの方法を用いる場合、活物質や導電剤の種類に合わせるために、機械的な操作は各々の比重や粒径のバランスを考慮してコントロールされる。例えば、本発明に係るところの固定化炭素材微粉末であるカーボンブラックについて検討したところ、高速気流中衝撃法における回転体の回転速度は1500~15000rpmの範囲で均一な固定化状態が得

られた。1500 rpm以下の場合は固定化が不十分であり、かつ固定化にむらがある不均一な状態となる。一方15000 rpm以上の場合は、衝撃力が強すぎるため、MnO₂粒子の破壊が進み、炭素粉末の剝離や炭素粉末の吸着していない新しいMnO₂表面が現出するため、かえって逆効果であった。また、固定化炭素粉末に繊維黒鉛を用いる場合は、検討の結果、1000 rpm~10000 rpmの範囲で均一な固定化状態が得られた。以上の固定化状態の観察は電子顕微鏡を用いて行ったものである。

実施例2

MnO₂粒子に対する固定化炭素粉末の表面固定量に関する検討を行った。固定化の導電剤としてABを用い、上記導電吸着作用と高速気流中衝撃法併用して、表面固定量をMnO₂に対して1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%となる7種類の複合粒子からなる合剤を用意した。さらに比較のために単にMnO₂とABをミキサーで混合した從

来の正極合剤も用意した。従来の正極合剤の場合、予備検討の結果、MnO₂に対して5重量%のABを含むものが比較的良好な電池特性を示したので、これを用いた。また、各々の合剤には結着剤としてMnO₂に対して5重量%のポリ四フッ化エチレン樹脂粉末を加えてある。

この検討における試験用電池には第3図のようなボタン形電池を用いた。第3図において正極3は、正極ケース4内側にスポット溶接で固定したチタンネット5上に0.2gのMnO₂を含む上記正極合剤をプレス成形したものである。そして、ポリプロピレン製のセバレータ6、封口板7に圧着した金属リチウムの負極8及び電解液9(1モル/ℓのLiA_{0.8}F_{0.2}を炭酸プロピレンと炭酸エチレンの混合溶媒中に溶かしたもの)と共にポリプロピレン製のガスケット10を介して密封し、直徑20mm、高さ1.6mmの電池としている。また、この電池は正極の特性を比較するためのものなので、正極の容量に対し負極の容量を約4倍充填しており、充放電特性に負極の欠乏等に

よる影響が現れないようにしている。

充放電試験は、2mAの定電流充放電を充電終止電圧を3.8V、放電終止電圧を2.0Vと設定して行った。

第4図はそれぞれの電池の充放電容量-サイクル特性図で、100サイクルまでプロットしておりMnO₂粒子に導電剤を固定化した各々の電池の特性(実線で表示、11:1重量%、12:2重量%、13:3重量%、14:4重量%、15:5重量%、16:6重量%、17:7重量%)と従来の正極を用いた電池の特性(破線18で表示)を示している。この図から導電剤の固定化がサイクルに伴う容量低下率の低減に効果を有することがわかる。しかし、表面固定量が1重量%の電池の特性を見ると容量が小さい。すなわち、活性質利用率が低い。また、活性質利用率、容量低下率のいずれも導電剤量が増えるにつれて向上し、さらに表面固定量が5重量%から7重量%にいたる電池では、利用率、容量低下率のいずれも優れているが、優位差が見られなくなる。従っ

て、導電剤量が多いほどかさ高くなることを考えると、ABの場合、表面固定量は2重量%以上、5重量%以下の範囲が実用上有効であるといえる。

次いで、固定化の導電剤としてAB以外のカーボンブラック、活性炭、粒状黒鉛、繊維状黒鉛等についても同様の検討を行った。カーボンブラックでは、いずれも上記ABの場合と同じく表面固定量は2重量%以上、5重量%以下の範囲が好ましいことがわかった。繊維状黒鉛では、表面固定量は1重量%以上、3重量%以下で好ましい結果が得られたが、カーボンブラックに比べ利用率がわずかに低く、3重量%を超えると逆に利用率が低下していく傾向があった。これは、繊維状黒鉛がMnO₂表面に被りすぎてしまったため、電解液に対する親和性が低下したためだと考えられる。また、活性炭、粒状黒鉛では、利用率も低く、容量低下に關しても効果は得られなかった。これは、活性炭、粒状黒鉛が硬い材質の炭素材料であるため、正極の纏みに対して柔軟に対応でき

ないことによるものと推測される。

以上のように、 MnO_2 に固定化して用いる炭素材微粉末としては、カーボンブラックまたは繊維状黒鉛が適している。

実施例3

実施例2で示した MnO_2 への炭素材微粉末の固定化による集電ネットワークをさらに充実させるための補助ネットワークを形成する目的で、固定化炭素材微粉末以外にさらに導電剤を加える検討を行った。

MnO_2 に対してABを5重量%固定化した複合粒子からなる合剤を用い、補助ネットワーク用の導電剤として、カーボンブラック、繊維状黒鉛、活性炭、粒状黒鉛等をそれぞれ MnO_2 に対し3重量%添加し、ミキサーで混合した合剤を調製し、各々について実施例2と同様の電池を構成し、比較検討した。その結果、カーボンブラックと繊維状黒鉛を加えたものは、ただかさ高くなるだけで、活物質利用率、容量低下率は加えない場合とほとんど変わらず、効果がないことがわかった。

用の導電剤の添加混合がサイクルに伴う容量低下率の低減に効果を有することがわかる。しかし、添加混合量が1重量%の電池では容量低下率に関して、改善がほとんど見られなかった。また、容量低下率は添加混合量が増えるにつれて向上するが、5重量%から7重量%にいたる電池では、容量低下率はいずれも優れているが、優位差が見られなくなる。従って、添加混合量が多いほどかさ高くなることを考えると、粒状黒鉛の添加混合量は2重量%以上、5重量%以下の範囲が实用上有効であるといえる。

次いで、補助ネットワーク用の導電剤として活性炭を用いた場合の添加量に関する検討も行ったが、この場合も容量低下率に対する効果を有し、その实用上有効な添加混合量は上記粒状黒鉛と同様に2重量%以上、5重量%であった。

実施例4

上述のように、補助ネットワークの形成は容量低下率の低減に有効であったが、さらにネットワークを充実させるために補助ネットワーク用の導

た。ところが、活性炭と粒状黒鉛を添加混合すると、活物質利用率に対する効果はみられないが、容量低下率に対して効果が見られた。

そこで、補助ネットワーク用の導電剤として効果のあった粒状黒鉛の添加量に関する検討を行った。 MnO_2 に対し5重量%のABを固定化した複合粒子からなる上記粉末にそれぞれ粒状黒鉛を MnO_2 に対し1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%添加混合した7種類の合剤を用意し、各々について上記と同様の電池を構成し充放電試験を行った。

第5図はそれぞれの電池の充放電容量-サイクル特性図で、100サイクルまでプロットしており、補助ネットワーク用の粒状黒鉛を添加混合した各々電池の特性(実線で表示)19:1重量%、20:2重量%、21:3重量%、22:4重量%、23:5重量%、24:6重量%、25:7重量%)と MnO_2 に5重量%のABを固定化した複合粒子のみからなる電池の特性(破線26で表示)を示している。この図から補助ネットワー-

ク用の導電剤の添加混合がサイクルに伴う容量低下率の低減に効果を有することがわかる。しかし、添加混合量が1重量%の電池では容量低下率に関して、改善がほとんど見られなかった。また、容量低下率は添加混合量が増えるにつれて向上するが、5重量%から7重量%にいたる電池では、容量低下率はいずれも優れているが、優位差が見られなくなる。従って、添加混合量が多いほどかさ高くなることを考えると、粒状黒鉛の添加混合量は2重量%以上、5重量%以下の範囲が实用上有効であるといえる。

そこで、 MnO_2 に対し5重量%のABを固定化した複合粒子からなる粉末と、 MnO_2 に対し5重量%の粒状黒鉛粉末を気相分散させながら攪拌し、接触摩擦による帶電吸着作用で複合粒子上に粒状黒鉛粉末を吸着させた合剤を調製した。そして、粒状黒鉛粉末を単にミキサーで混合した同じ組成の合剤と上記と同様の電池を用いて比較検討した。

第6図は上記2種の電池の容量-サイクル特性図で、100サイクルまでプロットしており、補助ネットワーク用の粒状黒鉛の添加混合に帶電吸着作用を利用した電池の特性(実線27で表示)と、単にミキサーを用いた電池の特性(破線28で表示)を示している。この図から補助ネットワーク用の導電剤の添加混合に帶電吸着作用を利用すると、サイクルに伴う容量低下率の低減がさ

に促進されることがわかる。

また、補助ネットワーク用の導電剤として活性炭を用いた場合も同様の効果が確認された。

上述のように、補助ネットワーク用の導電剤の添加混合に帶電吸着作用を利用することが有効であったので、これに加えて高速気流中衝撃法を併用すると、さらに補助ネットワークを充実させうると考えた。

そこで、上記帶電吸着作用により調整した合剤を高速気流中衝撃法で処理した後、電池に構成し検討した。

しかし、この場合、第6図中の曲線29（高速気流中衝撃法処理品）のように極めて利用率が悪くなってしまった。これは、一般に吸着性に乏しいといわれる粒状黒鉛が強固にMnO₂表面に固定されてしまい、電解液に対する濡れ性が低下したためと考えられる。従って、補助ネットワーク用の導電剤の混合添加法としては、むしろミキサーによる一般的な混合、好ましくは帶電吸着作用を用いた方法が適している。

発明の効果

本発明の正極ならびにその製造法を用いることにより、正極に起因する充放電容量の低下をより一層抑えることができ、サイクルの進行に係わらず、さわめて安定した放電容量を有するリチウム二次電池を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る複合粒子の模式図、第2図、第4図、第5図、第6図は本発明の効果を示す容量サイクル特性の比較図であり、第3図は実施例に用いた電池の断面図である。

1 ……二酸化マンガン粒子、2 ……炭素材微粉末、3 ……正極、4 ……正極ケース、5 ……チタンネット、6 ……セバレータ、7 ……封口板、8 ……負極、9 ……電解液、10 ……ガスケット、11～29 ……充放電－サイクル特性曲線。

代理人の氏名弁理士栗野重幸ほか1名

第1図

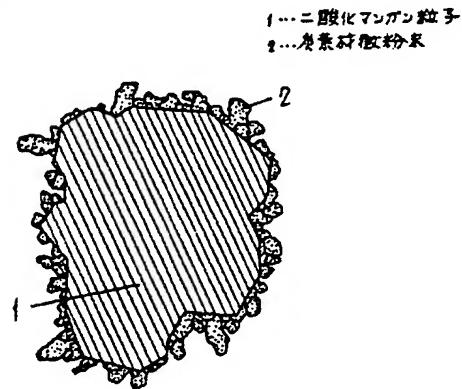
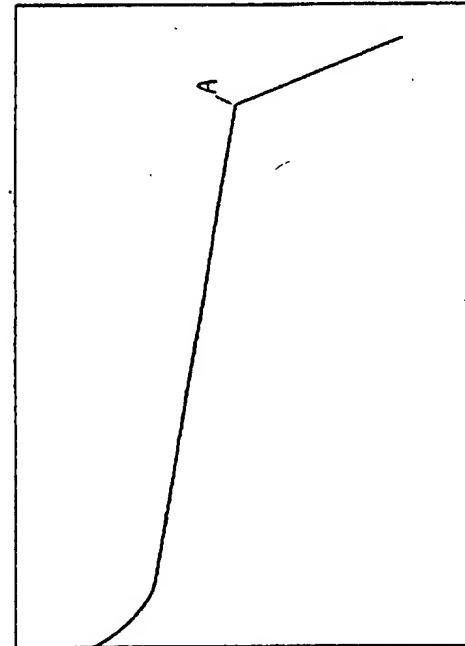
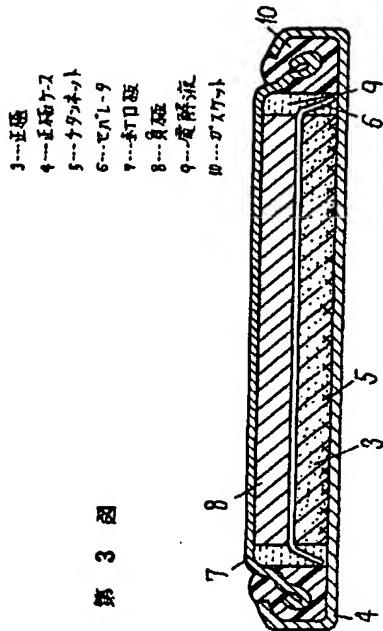


図
2
鏡

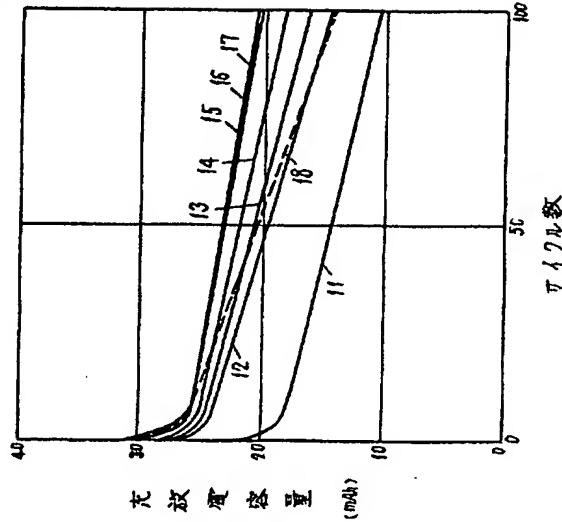


サイクル数



1-重量%
2-重量%
3-重量%
4-重量%
5-重量%
6-重量%
7-重量%
8-作業正確

第4図



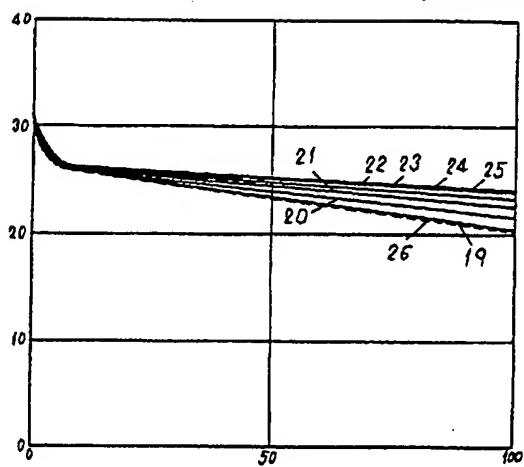
充放電容量 (mAh)

サイクル数

第5図

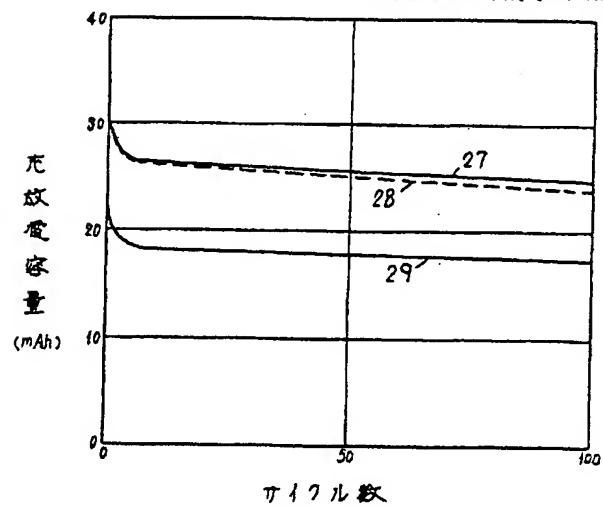
19-1重量%
20-2重量%
21-3重量%
22-4重量%
23-5重量%
24-6重量%
25-7重量%
26-複合粒子の分

第5図



第6図

27-導電吸着作用利用品
28-セラード-使用品
29-高速気流中衝撃法処理品



充放電容量 (mAh)

サイクル数